

008950022/7

008950022 WPI Acc No: 92-077291/10

XRAM Acc No: C92-035896

Spirooxazine photochromic materials - with good durability for repeated colour development and disappearance, used for dimming materials, photosensitive materials, etc.

Patent Assignee: (ASAG ) ASahi GLASS KK

Number of Patents: 001

Number of Countries: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 4023885	A	920128	9210	(Basic)

Priority Data (CC No Date): JP 90126827 (900518)

Abstract (Basic): JP 4023885

Material of formula (I) is new. In (I) Rf = polyfluoroalkyl, fluoroalkyl or F; R1-6 = H, 1-25C hydrocarbon or hydrocarbon with alkoxy, halogen such as F, Cl, Br or I, ester, cyano, nitro, ether, thioether, carbonyl, sulphonyl, opt. substd. amino, imino, amido, thioamido, urethane, urea, isocyanato, azo or hydroxy, thiol, carboxy or sulpho or their metal salts; R2 and R3 can bond with each other to cyclise; A = a carbocyclic or heterocyclic aromatic ring opt. substd; and X = C or N.

USE/ADVANTAGE - The photochromic cpds. have an absorption peak at 650-670 nm when colour-developed. They have good durability for repeated colour development and disappearance and are useful as dimming materials for window glass, curtains, sunglasses and ski goggles, printing photosensitive materials for reusable paper, copying, recording, memory, display, optical filter, masking, actinometer, paint, clothes, toy, sporting good, cosmetic and ornamental materials and photosensitive materials for laser and holography. @ (5pp Dwg.No.0/0)@

Derwent Class: A60; D21; E13; G06; E23;

Int Pat Class: C07D-498/10; C09K-009/02

? t 008950021/7

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-23885

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 9/02  
C 07 D 498/10  
498/20

識別記号

B  
S

庁内整理番号

8930-4H  
8415-4C  
8415-4C

⑭ 公開 平成4年(1992)1月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フォトクロミック材料

⑯ 特 願 平2-126827

⑰ 出 願 平2(1990)5月18日

⑱ 発 明 者 松 尾 仁 神奈川県横浜市緑区荏田南1-20  
⑲ 発 明 者 須 賀 淳 雄 神奈川県横浜市神奈川区菅田町138  
⑲ 発 明 者 宮 島 隆 神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町528  
⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

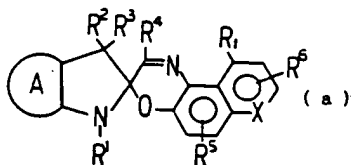
明 細 書

1. 発明の名称

フォトクロミック材料

2. 特許請求の範囲

一般式(a)



(式中、R<sub>1</sub>はポリフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基またはフッ素原子を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1~25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イ

ソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれぞれ同一もしくは異なる置換基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合し環化していてもよい。環Aは置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環を示す。Xは炭素または窒素を示す。)で表されるスピロオキサジン系フォトクロミック材料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は窓用調光ガラス、カーテン、サングラス、スキー用ゴーグル等の調光材料、再生使用可能なコピー用紙等の印写用感光材料、複写材料、または各種の記録・記憶材料、表示材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料、あるいは光学フィルター、マスキング用材料、光量計、ディスプレイ用材料、または塗料、衣料、玩具、スポーツ用品、化粧品、装飾品用材料として

有用な新規フォトクロミック材料に関するものである。

〔従来の技術〕

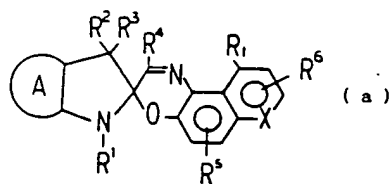
フォトクロミック化合物は数多く知られており、代表的なものにスピロピラン化合物がある。  
(G.H. Brown, "Photochromism", Interscience, New York (1971))

またスピロオキサジン化合物が紫外光により発色、熱または可視光により消色するフォトクロミック性を有することは知られている。

例えば、特公昭45-28892号、特公昭49-8631号、特開昭55-36284号、特開昭61-53288号、特開昭61-263982号、特開昭62-33184号、USP 4342668にはスピロナフトオキサジン系化合物の置換誘導体および該化合物を含有するフォトクロミック材料が提案されている。

また、特開昭60-53586号、特開昭62-288682号にはベンゼン環、ナフタレン環にトリフルオロメチル基を有するスピロナフトオキサジン系化合物を用いたフォトクロミック材料が開示され

ルオロアルキル基またはフッ素原子を導入した新規スピロオキサジン系化合物を含有することにより上記の問題点を解決するものである。



(式中、R<sub>1</sub>はポリフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基またはフッ素原子を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1~25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基を有する炭化水素基を示す。

ている。

また、特開昭50-112330号、特開昭62-153292号にはスピロピリドベンゾオキサジン系化合物および該化合物を用いたフォトクロミック材料が提案されている。

また、特開昭62-164685号、特開昭63-30489号にはスピロフェナンスロオキサジン系化合物および該化合物を使用した感光材料が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

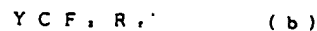
スピロピラン化合物は光発消色の繰り返し耐久性に問題があった。またスピロオキサジン化合物は繰り返し耐久性に関しては前記化合物に比べて向上しており、また種々の置換誘導体が知られているが色調の多様性に欠けていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は前記問題点を解決するための新規フォトクロミック材料に関するものである。本発明のフォトクロミック材料は下記的一般式(a)で表されるR<sub>1</sub>にポリフルオロアルキル基、またはフ

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ同一もしくは異なる置換基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに結合し環化していてもよい。環Aは置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環を示す。Xは炭素または窒素を示す。)

上記式(a)において、R<sub>1</sub>で表されるポリフルオロアルキル基としては、エーテル結合を有していてもよい直鎖状、分岐状、または環状ペフルオロアルキル基、または下記的一般式(b)



(式中、YはH、Cl、Br、I、COOH等を示し、R<sub>1</sub>'は、エーテル結合を有していてもよい直鎖状、分岐状、または環状ペフルオロアルキレン基)等を挙げることが出来る。好ましくは炭素数1~10の直鎖状ペフルオロアルキル基であり、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

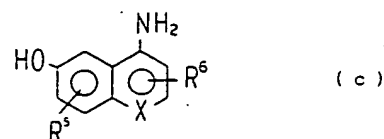
また上記式(a)で表される化合物において環Aの置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素環系芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、キノリン環、フェナンスレン環、アントラ

セン環、ピリジン環等が挙げられる。好ましくは環Aはベンゼン環、ピリジン環である。これらの置換基としてはトリフルオロメチル基、ポリフルオロアルキル基、フルオロアルキル基、FまたはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基、炭素数1~25の炭化水素基、あるいはアルコキシ基、F、またはCl、Br、I等のハロゲン原子、エステル基、シアノ基、ニトロ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホニル基、アミノ基、置換アミノ基、イミノ基、アミド基、チオアミド基、ウレタン基、ウレア基、イソシアネート基、アゾ基、またはヒドロキシ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基およびその金属塩基等を有する炭化水素基等が挙げられ

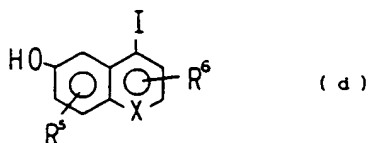
る。Xは炭素または窒素である。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>としては、アルキル基、アルキレン基等を介してもう一つのスピロオキサジン環と結合し、全体として2量体の化合物を形成したのもも挙げられる。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、A環に二重結合、シランカップリング基等の反応性基を導入し、マトリックス材料と結合させることも出来る。

本発明の新規フォトクロミック材料は光発消色の繰り返し耐久性に優れ、一般式(a)のR<sub>1</sub>にポリフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基またはフッ素原子を導入することにより発色時の吸収極大が650nm~670nmであるという特徴を有する。

本発明の化合物は、例えば次のようにして製造することが出来る。下記一般式(c)



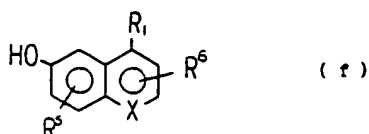
(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、Xは前記定義と同じ。)で表されるヒドロキシアミノ誘導体をNaNO<sub>2</sub>とKIにてジアゾよう素化することにより下記一般式(d)



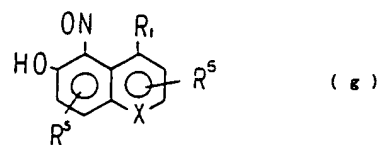
(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、Xは前記定義と同じ。)で表されるヒドロキシヨード誘導体を得た。これを下記一般式(e)



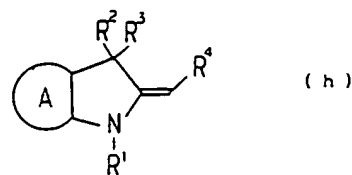
(R<sub>1</sub>は前記定義と同じ。)で表されるポリフルオロ、またはフルオロアルキルアイオダイドとを銅粉の存在下反応させ、下記一般式(f)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びXは前記定義と同じ。)で表される含R<sub>1</sub>ヒドロキシ誘導体を得た。またR<sub>1</sub>がフッ素原子のものは一般式(c)で表されるヒドロキシアミノ誘導体をNaNO<sub>2</sub>とBF<sub>3</sub>・HFにてジアゾフッ素化することにより得た。続いてNaNO<sub>2</sub>にてニトロソ化することにより下記一般式(g)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びXは前記定義と同じ。)で表されるニトロソーヒドロキシ誘導体を得た。これを下記一般式(h)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び環Aは前記定義に同じ。)で表されるインドリン誘導体と塩基の存在下反応させることによって製造出来る。

ヒドロキシヨード誘導体のポリフルオロアルキル化反応は銅粉の存在下無溶媒あるいは溶媒中、0℃～200℃の反応温度で実施される。好ましくはDMSO、DMAc、DMF等の非プロトン性極性溶媒中にて50℃～150℃で円滑に実施出来る。

またインドリン誘導体とニトロソーヒドロキシ誘導体のカップリング反応はトリエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等の塩基の存在下無溶媒あるいは溶媒中、0℃～150℃の反応温度で1時間～8時間反応することにより実施される。好ましくはトルエン、エタノール中、トリエチルアミンの存在下、40℃～120℃で円滑に実施出来る。

本発明のフォトクロミック材料のマトリックス材料としては、ガラス、光学的に透明な樹脂、例えばポリビニルブチラール、ポリビニルアルコー

ル、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリウレタン、(ハロゲン化)ビスフェノールAの(ウレタン変性)アクリレートポリマー、アモルファスポリオレフィン、及び上記樹脂の混合物または共重合体などを使用することが出来る。

マトリックス材料への本発明フォトクロミック化合物の配合方法としては染色法、キャストニング法、配合されたポリマー溶液のコーティング法、または本発明フォトクロミック化合物をマイクロカプセル化した後に付着する方法、あるいは本発明フォトクロミック化合物中の二重結合、シランカップリング基等の反応性基とマトリックス材料を反応させることにより結合する方法等、各種の方法が適用出来る。

また、本発明のフォトクロミック材料においては、耐光性向上のために紫外線吸収剤、酸化防止

剤、ヒンダードアミン系安定剤等を添加すること出来る。

#### [実施例1]

##### -合成例1-

##### 8-トリフルオロメチル-2-ナフトールの合成

8-ヨード-2-ナフトール16gをDMAc 400mlに溶解し、トリフルオロ酢酸ナトリウム27gとよう化第一銅19gを加え、160℃にて4時間攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、表記の化合物を7g得た。

$^1\text{H NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  5.8 ppm (bs, 1H), 7.1 ~ 8.0 ppm (m, 6H)

$^{19}\text{F NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub>基準) :  $\delta$  -61 ppm (3F)

##### -合成例2-

1,3,3-トリメチル-10'-トリフルオロメチル-スピロ[インドリン-2,3'-(3H)-ナフト(2,1-b)(1,4)オキサジン]の合成

8-トリフルオロメチル-2-ナフトール3.2gをジオキサソ50mlに溶解し、1N水酸化ナトリウム水溶液15mlを加えた。氷冷攪拌下、1N亜硝酸ナトリウム水溶液50mlを滴下した後に1N硫酸水溶液50mlを滴下し、室温にて3時間攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をエタノール50mlにて3時間攪拌した。抽出処理の後、有機溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をエタノール50mlに溶解し、1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン2.6gとトリメチルアミン1.5gを加えた。3時間加熱還流の後に溶媒を減圧にて留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、表記の化合物を得た。

$^1\text{H NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) :  $\delta$  1.4 ppm (s, 6H), 2.8 ppm (s, 3H), 6.5 ~ 8.5 ppm (m, 10H)

$^{19}\text{F NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub>基準) :  $\delta$  -61 ppm (3F)

## 【実施例2】

1,3,3-トリメチル-10'-ペンタフルオロニチル  
-スピロ [インドリン-2,3'-(3H)-ナフト(2,1-  
-b)(1,4)オキサジン] の合成

トリフルオロ酢酸ナトリウムの代わりにペンタ  
フルオロニチルアイオダイドを、よう化第一銅の  
代わりに銅粉を用いて実施例1と同様の手法にて  
表記化合物を合成した。

$^1\text{H NMR}$  (CD, Cl) :  $\delta$  1.3 ppm (s, 6 H), 2.8 ppm (s, 3 H), 6.5 ~ 8.5 ppm (m, 10 H)

$^{19}\text{F NMR}$  (CD, Cl, CFCl<sub>3</sub>, 基準) :  $\delta$  - 82 ppm (3 F), - 120 ppm (2 F)

## 【実施例3】

1,3,3-トリメチル-10'-パーフルオロブチル  
-スピロ [インドリン-2,3'-(3H)-ナフト(2,1-b)  
(1,4)オキサジン] の合成

トリフルオロ酢酸ナトリウムの代わりにパーフ  
ロオロブチルアイオダイドを、よう化第一銅の代  
わりに銅粉を用いて実施例1と同様の手法にて表

記化合物を合成した。

$^1\text{H NMR}$  (CD, Cl) :  $\delta$  1.3 ppm (s, 6 H), 2.8 ppm (s, 3 H), 6.5 ~ 8.5 ppm (m, 10 H)

$^{19}\text{F NMR}$  (CD, Cl, CFCl<sub>3</sub>, 基準) :  $\delta$  - 81 ppm (3 F), - 111 ppm (2 F), - 123 ppm (2 F), - 125 ppm (2 F)

## 【試験例】

ポリビニルブチラールの30%トルエン：イソプ  
ロピルアルコール(42:58)混合溶液にスピロオ  
キサジン化合物のトルエン溶液を加え(スピロオ  
キサジン化合物/ポリビニルブチラール=0.15  
g/g)攪拌した。この溶液からキャスト製膜  
し約50 $\mu$ の厚さのフィルムを得た。室温にて2時  
間風乾、40℃にて1時間乾燥後スペクトルを測定  
した。結果を表1に示す。

測定用励起光源としてキセノンランプを、紫外  
線透過フィルターとしてHOYA製ガラスフィル  
ターU360を用いた。吸収波長、吸光度の測  
定には、大塚電子製瞬間マルチ測光システム

MCPD-1000を用いて20℃にて行った。

表 1

No.	構 造	吸収極大	色調
実 施 例 1		650 (nm)	緑
実 施 例 2		660 (nm)	緑
実 施 例 3		670 (nm)	緑
比 較 例		605 (nm)	青

## 【発明の効果】

本発明の新規フォトクロミック材料は光発消色  
の繰り返し耐久性に優れ、発色時の吸収極大が  
650nm ~ 670nm という特徴を有する。

このような本フォトクロミック材料は窓用調光  
ガラス、カーテン、サングラス、スキー用ゴーグ  
ル等の調光材料、再生使用可能なコピー用紙等の  
印写用感光材料、複写材料、または各種の記録・  
記憶材料、表示材料、レーザー用感光材料、ホロ  
グラフィ用感光材料、あるいは光学フィルタ  
ー、マスキング用材料、光量計、ディスプレイ用  
材料、または衣料、装飾品用材料として使用され  
る。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮  
代理人 安 西 篤  
代理人 一 夫